急速加熱拡散プラズマ CVD によるグラフェンナノリボン合成と応用

＜新規グラフェンナノリボン集積化合成手法の開発 [1, 2]＞

グラフェンは炭素原子 1 原子分の厚みから成る 2 次元シート物質であり，高い機械的強度，光透過性，電子移動度等の優れた物理特性を持つことから，次世代の電気電子材料として大きく期待されている．しかしグラフェンは，一般的に金属的な振る舞いをすることが知られており，半導体デバイス に応用することが困難である．これに対し近年，グラフェンの幅をナノメートルオ ーダーまで微細化したグラフェンナノリボン（GNR: Graphene nanoribbon）が半導体的な電気伝導特性を示すことが明らかになった．これにより, GNR 合成に関する研究が世界中で盛んに行われている．特にナノスケール幅の GNR の構造を原子レベルで制御して合成する手法と，電子デバイス応用を見据え GNR を集積化する手法に関しては，世界中で効果的な手法が確立されてないのが現状である．

これに対し，我々は合成と集積化を同時に実現する独自の GNR 集積化合成手

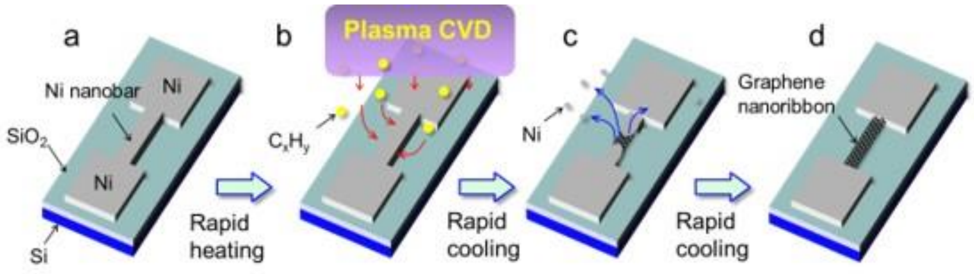

図 1：急速加熱拡散プラズマ CVD による GNR の合成（模式図）.

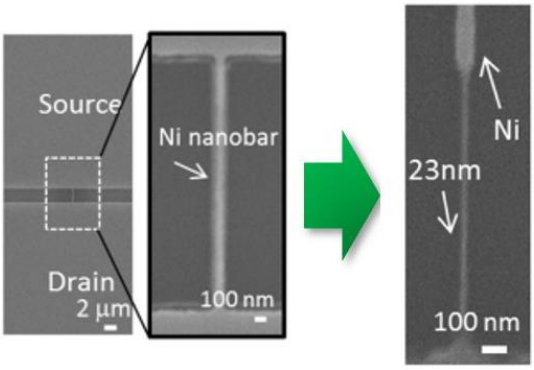

図 2：急速加熱拡散プラズマ CVD 前後の SEM 像.

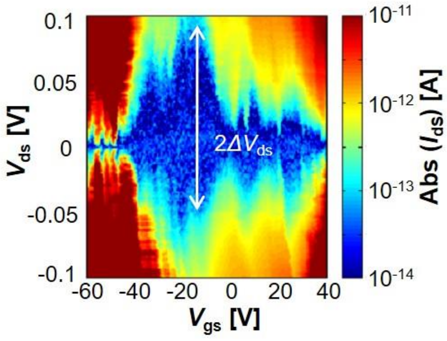

図 3：GNR の電気伝導特性.

法“急速加熱拡散プラズマ CVD 法”を開発した(図 1). ニッケルの微小構造 (ニッケルナノバー)と非平衡場におけるプラズマ CVD [1]を組み合わせた本手法では絶縁基板上に作製したニッケルナノバーから直接 GNR が成長することが判明した. 初期のニッケルナノバーは電子ビーム描画により自在にナノスケールでパターンニングできるため, 本手法により基板上の任意の場所に任意の形状の GNR を合成することができる(図 2).

また合成された GNR の下部にはニッケルが残留せず, さらに電極形成プロセス等の後行程を必要としない合成したままの状態で, 両端のニッケル電極を架橋した“GNR トランジスタ構造”をとることが可能である。実際我々の手法で合成した GNR が良好な半導体素子として動作することを実証した(図 3) [2].

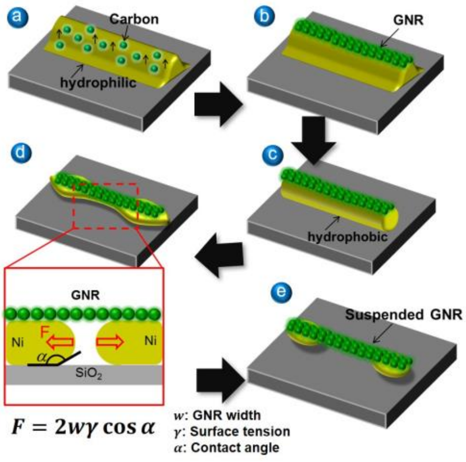

図 4：冷却過程中の GNR 成長機構.

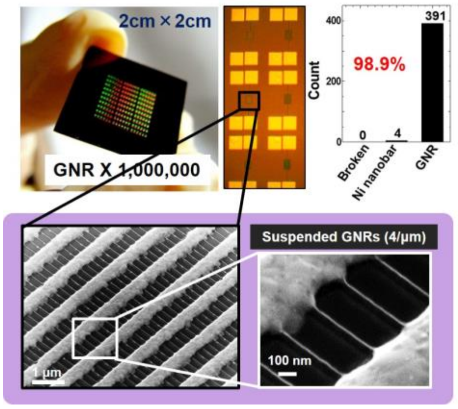

図 5：集積化合された GNR アレイ(SEM 像).

＜グラフェンナノリボンの合成機構解明と大規模集積化 [3]＞

我々の手法を用いて合成される GNR の特異な成長機構に関する研究も行っている. 系統的な実験結果と相図解析による理論研究, 及び第一原理シュミレーション結果との比較により, ニッケルナノバーが CVD 時に液体状態をとること, プラズマにより, ニッケルナノバー液体の安定性が向上すること, さらに冷却中にニッケルナノバー液体中に発現するプラトーレイリー不安定性によって GNR 下部のニッケルナノバー液体が分裂し最終的に架橋状態の GNR が合成されることが明らかになった（図 4)。

本合成モデルに基づき合成条件を最適化した結果, センチメートルオーダーの大面積基板に 100 万本以上の架橋グラフェンナノリボンを 98%以上の収率で集積化合成することに成功した（図 5）[3].

<集積化 GNR を用いた不揮発性メモリーの開発［4]>

　　合成した GNR の両端に電圧を印加し電流を計測した状態で光照射を行った結果，光照射によって電流が著しく減少することが判明した．また，光照射を停止すると速やかに電流値は光照射前の値に戻る光応答を示した(図 6 黒線)．この様な変化は光照射により GNR が加熱され一時的に抵抗値が増加したことによる一般的なボロメトリック応答として理解できる。これに対して，大気中に長時間放置した GNR デバイスや酸素プラズマ照射を施した GNR に対して同様の測定を行ったところ，合成直後の GNR デバイスと比較して大きな違いが現れた．光照射後電流値が減少することは同じであったが，光照射を停止した後も電流値が初期値から大きく低下した値で保持されることが判明した(図 6 紫線)．このような状態は 72 h 以上経過しても安定に保持されることが分かった．この様に光照射後もその変調された電流状態が維持する現象は，パーシステント光伝導（PPC）として知られており，GNR でこの PPC 現象が確認されたのは本研究が初めてのものである［4]．PPC は光により電流情報を変調し，その情報が長時間保持できることから不揮発性メモリとしての応用が期待できる．さらにこの GNR における PPC 特性は，真空中はもちろん，大気中あるいは水中でも安定に発現することが確認され，GNR が耐環境性に非常に優れたフレキシブル不揮発性メモリ開発に極めて有望な材料であることが判明した．

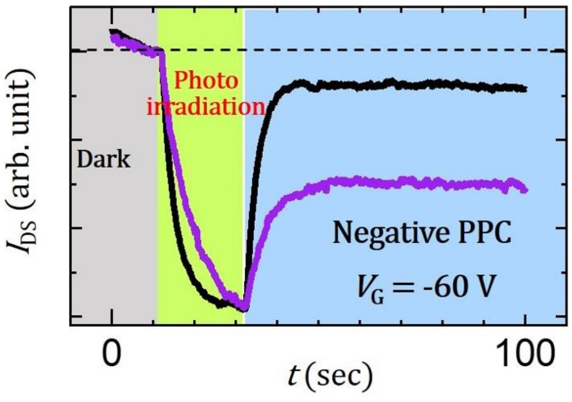

図 6：GNR の光応答特性.

参考文献

[1] T. Kato* and R. Hatakeyama,
“Direct Growth of Short Single-Walled Carbon Nanotubes with Narrow-Chirality Distribution by Time-Programmed Plasma Chemical Vapor Deposition”,
ACS Nano 4, 7395-7400 (2010).

[2] T. Kato* and R. Hatakeyama,
“Site- and alignment-controlled growth of graphene nanoribbons from nickel nanobars”,
Nature Nanotechnology 7, 651-656 (2012).

[3] H. Suzuki, T. Kaneko, Y. Shibuta, M. Ohno, Y. Maekawa, and T. Kato*,
“Wafer scale fabrication and growth dynamics of suspended graphene nanoribbon

arrays”,
Nature Communications 7, 11797-1-10 (2016).
[4] H. Suzuki, N. Ogura, T. Kaneko, T. Kato*,
“Highly stable persistent photoconductivity with suspended graphene nanoribbons”,
Scientific Reports 8, 11819-1-9 (2018).

Copyright (C) 2019 金子・加藤研究室 All Rights Reserved.